

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 3 月 19 日 (19.03.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/051920 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 5/18 (2006.01) *C08J 3/075* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/105873
- (22) 国际申请日: 2018 年 9 月 15 日 (15.09.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 杜学敏(DU, Xuemin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 崔欢庆(CUI, Huanqing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

- (74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,

(54) **Title:** CONTROLLED BIDIRECTIONAL THREE-DIMENSIONAL DEFORMATION HYDROGEL THIN FILM, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND FLEXIBLE MICROELECTRODE ARRAY

(54) 发明名称: 一种可控双向三维形变水凝胶薄膜及其制备方法和柔性微电极阵列

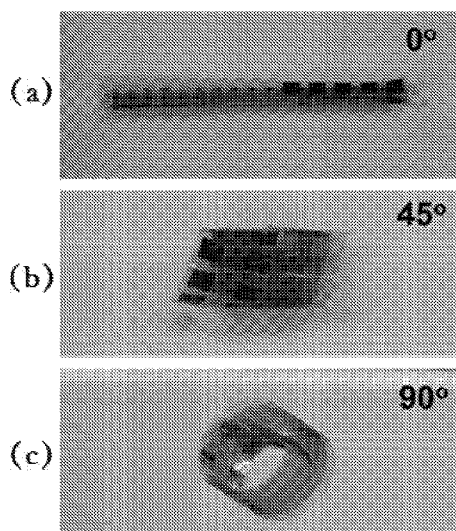


图 5

(57) **Abstract:** A controlled bidirectional three-dimensional deformation hydrogel thin film, a preparation method therefor, and a flexible micro-electrode array. Said hydrogel thin film is formed by crosslinking a carboxyl-containing polymer with a divalent or trivalent cation. The hydrogel thin film forms a cross-linking degree gradient in a thickness direction. Plurality of microchannels arranged in an array are arranged on one surface of said hydrogel thin film, and the hydrogel thin film is curled toward a side having the microchannels to generate forward deformation. Said hydrogel thin film can trigger reverse deformation under stimulation of a monovalent cation, pH value and a chelating agent, and controlled adjustment of the degree of deformation of said hydrogel thin film can be achieved by controlling the concentration of a monovalent cation, the magnitude of pH value and the concentration of a chelating agent.

(57) **摘要:** 一种可控双向三维形变水凝胶薄膜、其制备方法和柔性微电极阵列, 所述水凝胶薄膜由含羧基聚合物经二价或三价阳离子交联形成, 所述水凝胶薄膜沿厚度方向形成交联度梯度, 所述水凝胶薄膜的一侧表面设置有定向排列的多个微通道, 所述水凝胶薄膜朝向具有所述微通道的一面卷曲产生正向形变。该水凝胶薄膜可在一价阳离子、pH值和螯合试剂的刺激下触发反向形变, 且通过控制一价阳离子的浓度、pH值的大小和螯合试剂的浓度可实现水凝胶薄膜形变程度的可控调节。

AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜及其制备方法和柔性微电极阵列

技术领域

本发明涉及水凝胶技术领域，特别是涉及一种可控双向三维形变水凝胶薄膜及其制备方法和柔性微电极阵列。

背景技术

刺激响应水凝胶是以水为分散介质的三维网状结构，其在外界环境如温度、pH、光、离子等刺激下能够产生显著的体积溶胀或收缩变化，此外水凝胶具有质地柔软富有弹性与活体软组织质感十分接近的优势使其在软体机器人、药物缓释、组织工程等领域有着广泛的应用。刺激响应水凝胶结合厚度方向上梯度交联或局部区域杨氏模量的差异可以实现区域化差异性地溶胀或收缩，产生弯曲、扭曲等多样化的形变。现有基于可控形变水凝胶的报道大多基于热敏性聚合物聚异丙基丙烯酰胺，结合多材料与光聚合的技术实现区域化杨氏模量的差异，以及厚度上交联度的差异，在面内应力和面外应力的协同作用下产生可控形变，此外可在此基础上结合光热材料、磁性材料、导电材料实现非接触式的光、磁、电驱动水凝胶的可控形变。然而，所用材料的生物兼容较差，很大程度上限制了水凝胶材料在生物医药等领域的应用。

基于天然高分子的水凝胶如海藻酸钠、明胶、壳聚糖，因其优异的生物兼容性被广泛应用于生物医药领域的研究。德国的 Leonid Ionov 教授 2017 年在《Advanced Materials》上报道了一篇基于 4D 打印技术构筑海藻酸钠与透明质酸的水凝胶，实现水凝胶的自卷曲形成闭合管状结构，细胞培养实验展现该材料优异的生物兼容性。然而，该方法未能加工出更为复杂的结构，且无法调控水凝胶材料的形变程度。因此，如何构筑生物兼容性高的水凝胶，同时实现温和触发方式，构筑多样化复杂结构，以及实现形变程度的可控调节仍是该领域一大挑战。

发明内容

鉴于此，本发明第一方面提供一种近生理环境触发、生物兼容性好、制备工艺简单、形变可控的水凝胶薄膜材料。

具体地，第一方面，本发明提供了一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜由含羧基聚合物经二价或三价阳离子交联形成，所述水凝胶薄膜沿厚度方向形成交联度梯度，所述水凝胶薄膜的一侧表面设置有定向排列的多个微通道，所述水凝胶薄膜朝向具有所述微通道的一面卷曲产生正向形变。

其中，所述含羧基聚合物包括海藻酸钠、明胶、透明质酸、壳聚糖、纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基甲壳素、淀粉、蛋白质、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、羧酸封端的聚(N-异丙基丙烯酰胺)、聚 L-谷氨酸、聚组氨酸、聚天冬氨酸、聚乙基丙烯酸、聚丙烯基丙烯酸、聚乙烯基苯甲酸、聚衣康酸、肽聚糖、谷胱甘肽、双甘肽、弹性蛋白样多肽、羧基化聚乙烯醇、羧基化聚丙二醇、羧基化聚乙二醇、聚(4-羧基苯磺酰胺)、聚[(R)-3-羟基丁酸]、聚癸二酸、聚马来酸酐、聚-DL-丙

氨酸、聚-DL-赖氨酸、聚-DL-鸟氨酸、聚-L-精氨酸、聚左旋脯氨酸、聚乙醇酸、聚甘氨酸、聚(1,3-丙烯基己二酸)、聚(1,3-丙烯基戊二酸)、聚(1,3-丙烯琥珀酸)、聚环氧琥珀酸、其他含羧基聚合物以及含上述单位的衍生物和共聚物中的一种或多种。

本发明中，所述水凝胶薄膜的厚度为 $1\mu\text{m}$ - 5cm ，进一步地，厚度为 $50\mu\text{m}$ - 1mm 。

本发明中，所述微通道为凹槽结构，所述微通道均匀排布在所述水凝胶薄膜一侧表面，所述微通道的宽度为 10nm - 5cm ，所述微通道相对所述一侧表面的深度为 10nm - 4.5cm 。进一步地，所述微通道的宽度为 $1\mu\text{m}$ - 5mm ，所述微通道的深度为 $1\mu\text{m}$ - 5mm ；更进一步地，宽度为 $2\mu\text{m}$ - $900\mu\text{m}$ ， 1mm - 5mm ，深度为 $2\mu\text{m}$ - $900\mu\text{m}$ ， 1mm - 5mm 。其中微通道的宽度是指微通道在所述一侧表面的开口的宽度。本发明中，对所述微通道的具体截面形状不作特殊限定，可以是任意规则或不规则形状，例如可以是方形、三角形、半圆形等。微通道的存在使得所述水凝胶薄膜不同区域存在厚度上的差异，从而带来差异化的抗弯模量。

本发明中，所述水凝胶薄膜沿厚度方向形成交联度梯度具体为：所述水凝胶薄膜的交联度由具有所述微通道的一侧表面至相对的另一侧表面逐渐增大，所述交联度梯度使所述水凝胶薄膜在厚度方向上形成杨氏模量差异，差异程度在 0.0001Pa - 2000GPa 范围内。进一步地，差异程度在 10KPa - 100MPa 。

本发明中，所述二价阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Be^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ra^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 中的一种或多种。进一步地，二价阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 。

本发明中，所述三价阳离子为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ce^{3+} 中的一种或多种。进一步地，三价阳离子为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。

本发明中，通过控制交联过程中二价或三价阳离子溶液的浓度和交联时间，可调节所述正向形变的程度，所述二价或三价阳离子溶液的浓度为 0.1mmol/L - 10mol/L 。进一步地，二价或三价阳离子的浓度范围为 10mmol/L - 1mol/L 。

本发明提供的水凝胶薄膜可通过多种方式实现可控双向三维形变。

本发明中，所述水凝胶薄膜可以置于一价阳离子溶液或一价阳离子与二价或三价阳离子的混合溶液中，利用一价阳离子来部分取代二价或三价阳离子的交联位点，降低体系的交联度，触发水凝胶的溶胀，低交联度的微通道一侧溶胀率更大，由此触发水凝胶薄膜的反向三维形变；还可通过调节一价阳离子与二价或三价阳离子的混合溶液中的一价阳离子和二价或三价阳离子的浓度，利用两者的竞争作用来可控调节取代交联位点的比例，从而实现对水凝胶薄膜力学性能的精准调控，以此来实现水凝胶薄膜形变程度的可控调节。

当所述水凝胶薄膜置于一价阳离子溶液或置于一价阳离子与二价或三价阳离子的混合溶液中时，所述水凝胶薄膜朝向未设置所述微通道的一面卷曲产生反向形变，进一步增加所述一价阳离子溶液的浓度可使所述水凝胶薄膜完全溶解。

所述一价阳离子为 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Fr^+ 、 Ag^+ 中的一种或多种，进一步

地,一价阳离子为 Na^+ 、 K^+ 。使所述水凝胶薄膜产生反向形变的一价阳离子溶液的浓度范围为 0.1 mmol/L-10 mol/L;进一步地,浓度范围为 1 mmol/L-1 mol/L。使所述水凝胶完全溶解的一价阳离子溶液的浓度范围为 0.25 mol/L-10 mol/L,进一步地为 5 mol/L-10 mol/L。

本发明中,对于一定浓度的不同体积分数的一价阳离子与二价或三价阳离子的混合溶液,当一价阳离子的体积分数为零时,水凝胶薄膜呈现出紧密的微通道朝内的正向形变的三维结构,当一价阳离子的体积分数逐步升高,被取代的交联位点逐步增加,紧密的三维结构会逐渐打开乃至形成二维平整结构,进一步增加一价阳离子体积分数,溶胀率进一步增大,水凝胶薄膜会逐渐沿反方向弯曲形成微通道朝外的三维结构。

本发明中,所述水凝胶薄膜可以通过调节 pH 实现可控双向三维形变, pH 范围为 1-14。进一步地, pH 为 1-14。例如将水凝胶薄膜置于 pH=3 的水溶液中,此时由于体系的 pH 小于羧基的 pKa,羧基质子化,分子链段蜷缩,体系收缩使得水凝胶薄膜收缩变紧,逐渐增大体系 pH,羧基去质子化,分子链段舒展,体系溶胀,水凝胶材料会逐渐打开变成平, pH 进一步增大,水凝胶会逐渐沿反方向卷曲形成微通道朝外的三维结构。当 pH>11 呈强碱性时,二价或三价阳离子容易与氢氧根形成难溶物,水凝胶薄膜会逐渐解体。

本发明中,所述水凝胶薄膜可以通过螯合试剂与二价或三价阳离子的螯合配位作用实现可控双向三维形变,所述螯合试剂包括 EDTA、柠檬酸、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 MnO_4^- 中的一种或多种,所述螯合试剂的浓度范围为 0.1mmol/L-10mol/L。进一步地,螯合试剂为 EDTA、柠檬酸,浓度范围为 1 mmol/L-1 mol/L。当水凝胶用去离子水反复清洗后置于能和二价或三价阳离子螯合的试剂中 24 h,当本发明具有稳定三维结构的水凝胶薄膜置于螯合试剂中,螯合试剂会与二价或三价阳离子配位部分取代交联位点,降低水凝胶网络密度,触发水凝胶的溶胀,低交联度的微通道一侧溶胀率更大,由此触发水凝胶的反向溶胀形变,形成微通道朝外的反向三维结构。

本发明第一方面提供的可控双向三维形变水凝胶薄膜,由于厚度方向上的梯度交联带来上下表面杨氏模量的差异,以及表面微通道区域与其它区域薄膜厚度上的差异带来差异化的抗弯模量,两者所形成的面外应力和面内应力协同导致水凝胶薄膜朝向微通道一侧卷曲发生正向形变获得稳定的正向三维结构;该水凝胶薄膜可在—价阳离子、pH 值和螯合试剂的刺激下产生反向形变获得反向三维结构,且通过控制—价阳离子的浓度、pH 值的大小和螯合试剂的浓度可实现水凝胶薄膜形变程度的可控调节。

相应地,第二方面,本发明提供了一种可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法,包括以下步骤:

提供一具有特定结构的模板;

配制含羧基聚合物溶液,将所述含羧基聚合物溶液浇筑到所述模板上,静置成膜后,再将所述模板浸没于二价或三价阳离子溶液中,使所述模板上的含羧基聚合物膜层预交联成型,所述二价或三价阳离子自上而下扩散交联,使得所述含羧基聚合物膜层沿厚度方向形成交联度梯度,将所述含羧基聚合物膜层从

所述模板表面剥离,所述含羧基聚合物膜层靠近所述模板的一侧表面形成定向排列的多个微通道;

沿所述微通道的长轴不同角度剪切所述含羧基聚合物膜层,再置于所述二价或三价阳离子溶液中进行完全交联,即得到水凝胶薄膜,所述水凝胶薄膜朝向具有所述微通道的一面卷曲产生正向形变,获得稳定三维结构。

本发明制备方法中,所述具有特定结构的模板包括基材和设置于所述基材上的与所述微通道的结构相对应的微结构,所述微结构可以通过光刻法制备获得,具体地,所述基材可以是硅片。所述模板的尺寸根据预制备的水凝胶薄膜的尺寸设定。

本发明制备方法中,所述含羧基聚合物包括海藻酸钠、明胶、透明质酸、壳聚糖、纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基甲壳素、淀粉、蛋白质、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、羧酸封端的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)、聚L-谷氨酸、聚组氨酸、聚天冬氨酸、聚乙基丙烯酸、聚丙基丙烯酸、聚乙基苯甲酸、聚衣康酸、肽聚糖、谷胱甘肽、双甘肽、弹性蛋白样多肽、羧基化聚乙烯醇、羧基化聚丙二醇、羧基化聚乙二醇、聚(4-羧基苯磺酰胺)、聚[(*R*)-3-羟基丁酸]、聚癸二酸、聚马来酸酐、聚-DL-丙氨酸、聚-DL-赖氨酸、聚-DL-鸟氨酸、聚-L-精氨酸、聚左旋脯氨酸、聚乙醇酸、聚甘氨酸、聚(1,3-丙基己二酸)、聚(1,3-丙基戊二酸)、聚(1,3-丙基琥珀酸)、聚环氧琥珀酸、其他含羧基聚合物以及含上述单位的衍生物和共聚物中的一种或多种。所述含羧基聚合物溶液中,溶剂可以是水,含羧基聚合物溶液的质量浓度为0.01%-50%。

本发明中,静置过程可以在室温下进行,通过控制不同静置时间可以获得不同厚度的含羧基聚合物膜层。具体地,静置时间可以是1-6小时,更具体地,可以是5小时。本发明中,所述水凝胶薄膜的厚度具体可以是1 μ m-5cm,进一步地,厚度为50 μ m-1mm。

本发明制备方法中,所述二价或三价阳离子溶液的浓度为0.1 mmol/L-10 mol/L。进一步地,二价或三价阳离子的浓度范围为10 mmol/L-1 mol/L。通过控制二价或三价阳离子溶液的浓度,可调节正向形变的程度,获得不同程度形变的稳定三维结构。所述二价阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Be^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ra^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 中的一种或多种。进一步地,二价阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 。所述三价阳离子为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ce^{3+} 中的一种或多种。进一步地,三价阳离子为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。所述预交联的时间可根据具体含羧基聚合物的种类而定,可以是5-15min,更具体可以是10min。

所述二价或三价阳离子自上而下扩散交联,使得所述含羧基聚合物膜层沿厚度方向形成交联度梯度,具体地,所述水凝胶薄膜的交联度由具有所述微通道的一侧表面至相对的另一侧表面逐渐增大,所述交联度梯度使所述水凝胶薄膜在厚度方向上形成杨氏模量差异,差异程度在0.0001Pa-2000 GPa范围内。进一步地,差异程度在10 KPa-100 MPa。

本发明中,所述微通道为凹槽结构,所述微通道均匀排布在所述水凝胶薄膜一侧表面,所述微通道的宽度为10nm-5cm,所述微通道的深度为10nm-4.5cm。

进一步地,所述微通道的宽度为 $1\mu\text{m}$ - 5mm ,所述微通道的深度为 $1\mu\text{m}$ - 5mm ;更进一步地,宽度为 $2\mu\text{m}$ - $900\mu\text{m}$, 1mm - 5mm ,深度为 $2\mu\text{m}$ - $900\mu\text{m}$, 1mm - 5mm 。其中微通道的宽度是指微通道在所述一侧表面的开口的宽度。本发明中,对所述微通道的具体截面形状不作特殊限定,可以是任意规则或不规则形状,例如可以是方形、三角形、半圆形等。微通道的存在使得所述水凝胶薄膜不同区域存在厚度上的差异,从而带来差异化的抗弯模量。

本发明中,根据最终需要获得的不同三维结构,可进行不同角度的剪切,具体角度不限,本发明一实施方式中,分别沿与所述微通道的长轴呈 0° 、 45° 或 90° 角度进行剪切,完全交联后分别获得具有空心管状、螺旋形和空心圆柱形稳定三维结构的水凝胶薄膜。所述完全交联的时间可以是 24 小时。

本发明提供的上述制备方法操作简单、方便,成本低。

第三方面,本发明还提供了一种柔性微电极阵列,包括柔性基底,设置在所述柔性基底一侧的电极结构,以及设置在柔性基底任意部位的刺激响应层,所述刺激响应层的材料本发明第一方面所述的可控双向三维形变水凝胶薄膜。

所述柔性基底可以是聚酰亚胺基底、聚对二甲苯基底或聚二甲基硅氧烷基基底。

所述柔性基底的厚度为 $1\mu\text{m}$ - 5mm ,进一步地为 $5\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 。

所述刺激响应层的厚度为 $1\mu\text{m}$ - 5cm ,进一步地为 $50\mu\text{m}$ - 1mm 。

本发明所述刺激响应层可通过表面化学键合或物理黏粘的方式修饰到所述柔性基底上。

一、表面化学键合法

1)、柔性基底氨基化处理

取普通柔性微电极阵列,经酸碱处理后让其表面带上大量羧基基团,随后用 EDC/NHS 活化,并与乙二胺反应,使其表面形成大量氨基。

2)、表面化学键合

将本发明提供的水凝胶薄膜贴合到柔性微电极阵列的任意部位,通过水凝胶薄膜表面游离羧基与柔性基底表面的氨基发生酰胺化反应,实现化学键合。

二、物理黏粘法

在普通柔性微电极阵列表面涂敷一层粘结剂,将本发明提供的水凝胶薄膜贴合到柔性微电极阵列的任意部位,使两层黏粘贴合到一起。

本发明提供的柔性微电极阵列,具有稳定的不同三维结构,而且可在一价阳离子、pH 值和螯合试剂的刺激下产生反向形变获得反向三维结构,且通过控制一价阳离子的浓度、pH 值的大小和螯合试剂的浓度可实现形变程度的可控调节,且刺激响应层生物相容性高,因而在生物医药等领域具有广阔的应用前景。

本发明的优点将会在下方的说明书中部分阐明,一部分根据说明书是显而易见的,或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 中剪切之前的预交联水凝胶样品的结构示意图; 图中 10 为微通道;

图 2 是本发明实施例 1 中沿 0° 、 45° 和 90° 不同角度进行剪切后的预交联水凝胶样品，在 0.1mol/L 钙离子溶液体系中进行完全交联的形变图；标尺 0.5cm ；

图 3 是本发明实施例 1 制备的可控双向三维形变水凝胶薄膜在 0.1mol/L 钠离子溶液体系中的三维形变图；标尺 0.5cm ；

图 4 是本发明实施例 1 沿 45° 角进行剪切制备得到的可控双向三维形变水凝胶薄膜在不同组成的钠离子和钙离子的混合溶液中的双向可控三维形变图；标尺 1cm ；

图 5 是本发明实施例 12 制备的柔性微电极阵列的形变图。

具体实施方式

以下所述是本发明实施例的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

实施例 1

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度，所述水凝胶薄膜由海藻酸钠经钙离子交联获得；其中，微通道的深度为 $100\text{ }\mu\text{m}$ ，宽度为 $800\text{ }\mu\text{m}$ 。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片，氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min 。将光刻胶 SU-8 3050 以 1200 r/min 的转速经 30 s 旋涂到硅片表面，随后置于 95°C 热台上加热 30 s 。最后，经过光刻（采用 Austria 公司型号为 EVG 610 的光刻机）显影处理后得到具有特定结构的硅基模板（长宽尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ ）。

(2) 配制质量分数为 5% 的海藻酸钠水溶液，取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上，室温条件下静置 5 h ，形成均匀的膜层。随后，浸没于 0.1 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型，通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来，得到如图 1 所示的一侧表面形成有定向排列的多个微通道的海藻酸钠膜层，沿着微通道不同角度（ 0° 、 45° 、 90° ）剪切得到 $3.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的预交联水凝胶样品，最后，将按照 0° 、 45° 、 90° 剪切所得样品置于 0.1 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h ，分别形成如图 2 所示的微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验：

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体，三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 0.1 mol/L 的氯化钠溶液中 24 h ，钠离子会逐渐取代配位交联的钙离子，降低水凝胶的交联度，触发水凝胶的溶胀形变，其中交联度小的地方溶胀率更大，从而分别形成如图 3 所示微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜（ 45° ）置于浓度为 1

mmol/L 的不同体积分数钠离子和钙离子混合液中 24 h, 利用钠、钙离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能, 从而有效控制水凝胶薄膜的形变程度。从图 4 中可以观察到, 当钠离子的体积分数从 0% 增加到 64% 时, 微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶, 当钠离子体积分数进一步增加, 水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 2

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜, 所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度, 所述水凝胶薄膜的材料为海藻酸钠经锌离子交联获得; 其中, 微通道的深度为 5 μm , 宽度为 1 μm 。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片, 氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 AZ 5214 以 3000 r/m 的转速经 30 s 旋涂到硅片表面, 随后置于 95 $^{\circ}\text{C}$ 热台上加热 30 s。最后, 经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板 (长宽尺寸为 4 cm $\times$ 4 cm)。

(2) 配制质量分数为 1% 的海藻酸钠水溶液, 取 0.5 mL 浇筑到上述所得硅基模板上, 室温条件下静置 5 h, 形成均匀的膜层。随后, 浸没于 5 mol/L Zn^{2+} 溶液中预交联 10 min 成型, 通过 Zn^{2+} 离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来, 得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层, 沿着微通道不同角度 (0 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$) 剪切得到 3.5 cm $\times$ 0.5 cm 的预交联水凝胶样品, 最后, 将所得样品置于 10 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液中完全交联 24 h, 分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验:

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体, 三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 0.1 mmol/L 的 K^{+} 离子溶液中 24 h, K^{+} 离子会逐渐取代配位交联的 Zn^{2+} 离子, 降低材料的交联度, 触发水凝胶的溶胀形变, 其中交联度小的地方溶胀率更大, 形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜 (45 $^{\circ}$) 置于 0.1 mol/L 不同体积分数的 K^{+} 、 Zn^{2+} 混合液中 24 h, 利用 K^{+} 、 Zn^{2+} 离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能, 从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当 K^{+} 离子的体积分数从 0% 增加到 98% 时, 微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶, 当 K^{+} 离子体积分数进一步增加, 水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 3

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜, 所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度, 所述水凝胶薄膜的材料为聚丙烯酸经铁离子交联获得; 其中, 微通道的深度为 1 mm, 宽度为 5 mm。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片，氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 SU-8 3050 滴涂到洁净硅片的表面形成厚度为 1 mm 的光刻胶层，随后置于 95 °C 热台上加热 30 s。最后，经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板（长宽尺寸为 4 cm × 4 cm）。

(2) 配制质量分数为 5% 的聚丙烯酸水溶液，取 5 mL 浇筑到上述所得硅基模板上，室温条件下静置 5 h，形成均匀的膜层。随后，浸没于 2.5 mol/L Fe^{3+} 溶液中预交联 10 min 成型，通过铁离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来，得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层，沿着微通道不同角度（0°、45°、90°）剪切得到 3.5 cm × 0.5 cm 的预交联水凝胶样品，最后，将所得样品置于 2.5 mol/L 的 Fe^{3+} 溶液中完全交联 24 h，分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验：

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体，三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 0.25 mol/L 的 Ag^+ 溶液中 24 h，银离子会逐渐取代配位交联的 Fe^{3+} 离子，降低材料的交联度，触发水凝胶的溶胀形变，其中交联度小的地方溶胀率更大，形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜（45°）置于 0.05 mol/L 不同体积分数的 Ag^+ 、 Fe^{3+} 离子混合液中 24 h，利用 Ag^+ 、 Fe^{3+} 离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能，从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当 Ag^+ 离子的体积分数从 0% 增加到 75% 时，微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶，当 Ag^+ 离子体积分数进一步增加，水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 4

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度，所述水凝胶薄膜的材料为壳聚糖经钙离子交联获得；其中，微通道的深度为 10 nm，宽度为 10 nm。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片，氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 AZ 5214 以 5000 r/m 的转速 30 s 旋涂到硅片表面，随后置于 95 °C 热台上加热 30 s。最后，经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板（长宽尺寸为 4 cm × 4 cm）。

(2) 以体积分数为 3% 的乙酸溶液配制质量分数为 3% 壳聚糖溶液，取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上，室温条件下静置 5 h，形成均匀的膜层。随后，浸没于 10 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型，通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来，得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层，沿着微通道不同角度（0°、45°、

90°) 剪切得到 3.5 cm × 0.5 cm 的预交联水凝胶样品, 最后, 将所得样品置于 10 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h, 分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验:

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体, 三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 10 mol/L 的氯化钠溶液中 24 h, 钠离子会完全取代配位交联的钙离子, 打破所有交联位点, 触发水凝胶的解体。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜(45°)置于 1 mmol/L 不同体积分数的钠钙混合液中 24 h, 利用钠钙离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能, 从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当钠离子的体积分数从 0% 增加到 64% 时, 微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶, 当钠离子体积分数进一步增加, 水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 5

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜, 所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度, 所述水凝胶薄膜的材料为明胶经钙离子交联获得; 其中, 微通道的深度为 4.5 cm, 宽度为 5 cm。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片, 氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 AZ 5214 滴涂到硅片表面, 随后置于 95 °C 热台上加热 30 s。最后, 经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板(长宽尺寸为 4 cm × 4 cm)。

(2) 配制质量分数为 5% 的明胶水溶液, 取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上, 室温条件下静置 5 h, 形成均匀的膜层。随后, 浸没于 5 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型, 通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来, 得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层, 沿着微通道不同角度(0°、45°、90°)剪切得到 3.5 cm × 0.5 cm 的预交联水凝胶样品, 最后, 将所得样品置于 5 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h, 分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验:

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体, 三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 2.5 mol/L 的氯化钠溶液中 24 h, 钠离子会完全取代配位交联的钙离子, 打破所有交联位点, 触发水凝胶的解体。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜(45°)置于 0.1 mol/L 不同体积分数的钠钙混合液中 24 h, 利用钠钙离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能, 从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当钠离子的体积分数从 0% 增加到 98% 时, 微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶, 当钠离子体积分数进一步增加, 水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 6

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度，所述水凝胶薄膜的材料为透明质酸经镁离子交联获得；其中，微通道的深度为 1 mm，宽度为 5 mm。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片，氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 SU-8 3050 滴涂到洁净硅片的表面形成厚度为 1 mm 的光刻胶层，随后置于 95 °C 热台上加热 30 s。最后，经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板（长宽尺寸为 4 cm × 4 cm）。

(2) 配制质量分数为 5% 的透明质酸水溶液，取 5 mL 浇筑到上述所得硅基模板上，室温条件下静置 5 h，形成均匀的膜层。随后，浸没于 0.1 mmol/L Mg^{2+} 离子溶液中预交联 10 min 成型，通过 Mg^{2+} 离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来，得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层，沿着微通道不同角度（0°、45°、90°）剪切得到 3.5 cm × 0.5 cm 的预交联水凝胶样品，最后，将所得样品置于 0.1 mmol/L Mg^{2+} 离子溶液中完全交联 24 h，分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验：

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体，三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 0.25 mol/L 的 K^+ 溶液中 24 h， K^+ 离子会逐渐取代配位交联的钙离子，降低材料的材料交联度，触发水凝胶的溶胀形变，其中交联度小的地方溶胀率更大，形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜（45°）置于 0.05 mol/L 不同体积分数的 K^+ 离子和 Mg^{2+} 离子混合液中 24 h，利用两种离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能，从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当钠离子的体积分数从 0% 增加到 75% 时，微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶，当钠离子体积分数进一步增加，水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 7

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度，所述水凝胶薄膜的材料为海藻酸钠与明胶的共混物经钙离子交联获得；其中，微通道的深度为 100 μm ，宽度为 800 μm 。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片，氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 SU-8 3050 以 1200 r/m 的转速 30 s 旋涂到硅片表面，随后置于 95 °C 热台上加热 30 s。最后，经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板（长宽尺寸为 4 cm × 4 cm）。

(2) 配制质量分数为 5% 的海藻酸钠水溶液与质量分数为 5% 的明胶溶液，

将两者以体积比 1:1 混合, 取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上, 室温条件下静置 5 h, 形成均匀的膜层。随后, 浸没于 0.1 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型, 通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来, 得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层, 沿着微通道不同角度 (0° 、 45° 、 90°) 剪切得到 $3.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的预交联水凝胶样品, 最后, 将所得样品置于 0.1 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h, 分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验:

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体, 三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 0.1 mol/L 的氯化钠溶液中 24 h, 钠离子会逐渐取代配位交联的钙离子, 降低材料交联度, 触发水凝胶的溶胀形变, 其中交联度小的地方溶胀率更大, 形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜 (45°) 置于 1 mmol/L 不同体积分数的钠钙混合液中 24 h, 利用钠钙离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能, 从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当钠离子的体积分数从 0% 增加到 64% 时, 微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶, 当钠离子体积分数进一步增加, 水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 8

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜, 所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度, 所述水凝胶薄膜的材料为海藻酸钠与壳聚糖的共混物经钙离子交联获得; 其中, 微通道的深度为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 宽度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片, 氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 AZ 5214 以 3000 r/m 的转速经 30 s 旋涂到硅片表面, 随后置于 95°C 热台上加热 30 s。最后, 经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板 (长宽尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$)。

(2) 配制质量分数为 1% 的海藻酸钠水溶液, 同时以 3% 的乙酸为溶剂配置质量分数为 1% 的壳聚糖溶液, 将两者以体积比 1:1 混合, 取 0.5 mL 浇筑到上述所得硅基模板上, 室温条件下静置 5 h, 形成均匀的膜层。随后, 浸没于 5 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型, 通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来, 得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层, 沿着微通道不同角度 (0° 、 45° 、 90°) 剪切得到 $3.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的预交联水凝胶样品, 最后, 将所得样品置于 5 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h, 分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验:

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体, 三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 1 mmol/L 的氯化钠溶液中 24 h, 钠离子会逐渐取代配

位交联的钙离子,降低材料交联度,触发水凝胶的溶胀形变,其中交联度小的地方溶胀率更大,形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜(45°)置于 0.1 mol/L 不同体积分数的钠钙混合液中 24 h,利用钠钙离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能,从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当钠离子的体积分数从 0% 增加到 98% 时,微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶,当钠离子体积分数进一步增加,水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 9

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜,所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度,所述水凝胶薄膜的材料为海藻酸钠与透明质酸的共混物经钙离子交联获得;其中,微通道的深度为 1 mm,宽度为 5 mm。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片,氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 SU-8 3050 滴涂到洁净硅片的表面形成厚度为 1 mm 的光刻胶层,随后置于 95°C 热台上加热 30 s。最后,经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板(长宽尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$)。

(2) 配制质量分数为 5% 的海藻酸钠水溶液与质量分数为 5% 的透明质酸溶液,将二者以 1:1 的体积比混合均匀,取 5 mL 浇筑到上述所得硅基模板上,室温条件下静置 5 h,形成均匀的膜层。随后,浸没于 2.5 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型,通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来,得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层,沿着微通道不同角度(0° 、 45° 、 90°)剪切得到 $3.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的预交联水凝胶样品,最后,将所得样品置于 2.5 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h,分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验:

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体,三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 0.25 mol/L 的氯化钠溶液中 24 h,钠离子会逐渐取代配位交联的钙离子,降低材料交联度,触发水凝胶的溶胀形变,其中交联度小的地方溶胀率更大,形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜(45°)置于 0.05 mol/L 不同体积分数的钠钙混合液中 24 h,利用钠钙离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能,从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当钠离子的体积分数从 0% 增加到 75% 时,微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶,当钠离子体积分数进一步增加,水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 10

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度，所述水凝胶薄膜的材料为海藻酸钠经钙离子交联获得；其中，微通道的深度为 100 μm ，宽度为 800 μm 。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片，氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 SU-8 3050 以 1200 r/m 的转速 30 s 旋涂到硅片表面，随后置于 95 $^{\circ}\text{C}$ 热台上加热 30 s。最后，经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板（长宽尺寸为 4 cm $\times$ 4 cm）。

(2) 配制质量分数为 5% 的海藻酸钠水溶液，取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上，室温条件下静置 5 h，形成均匀的膜层。随后，浸没于 0.1 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型，通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来，得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层，沿着微通道不同角度（0 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$ ）剪切得到 3.5 cm $\times$ 0.5 cm 的预交联水凝胶样品，最后，将所得样品置于 0.1 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h，分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验：

A、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜（45 $^{\circ}$ ）置于 pH=1 的水溶液中，此时体系的 pH 小于羧基的 pKa，羧基质子化，分子链段蜷缩，体系收缩使得水凝胶材料收缩变紧。逐步调节 pH，当 pH=4.5 时，羧基去质子化，分子链段舒展，体系溶胀，水凝胶材料会逐渐打开变成平，pH 进一步增大到 5，水凝胶会逐渐沿反方向弯曲形成微通道朝外的三维结构。当 pH>11 呈强碱性时，钙离子与氢氧根形成难溶物，水凝胶材料逐渐解体。

实施例 11

一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度，所述水凝胶薄膜的材料为海藻酸钠经锌离子交联获得；其中，微通道的深度为 5 μm ，宽度为 1 μm 。

该可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片，氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 AZ 5214 以 3000 r/m 的转速经 30 s 旋涂到硅片表面，随后置于 95 $^{\circ}\text{C}$ 热台上加热 30 s。最后，经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板（长宽尺寸为 4 cm $\times$ 4 cm）。

(2) 配制质量分数为 1% 的海藻酸钠水溶液，取 0.5 mL 浇筑到上述所得硅基模板上，室温条件下静置 5 h，形成均匀的膜层。随后，浸没于 5 mol/L Zn^{2+} 溶液中预交联 10 min 成型，通过 Zn^{2+} 离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来，得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层，沿着微通道不同角度（0 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$ ）剪切得到 3.5 cm $\times$ 0.5 cm 的预交联水凝胶样品，最后，将所得样品置于 10 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液中完全交联 24 h，分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同

三维结构的水凝胶薄膜。

刺激触发形变实验:

A、将本实施例所得微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体,三种不同三维结构的水凝胶薄膜置于 0.1 mmol/L 的 EDTA 溶液中 24 h, EDTA 会与 Zn^{2+} 离子配位螯合,逐渐取代 Zn^{2+} 离子交联位点,降低材料的交联度,触发水凝胶的溶胀形变,其中交联度小的地方溶胀率更大,形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构。

B、将本实施例所得的微通道朝内的螺旋形水凝胶薄膜(45°)置于 0.1 mol/L 不同体积分数的 EDTA、 Zn^{2+} 混合液中 24 h,利用 EDTA、 Zn^{2+} 离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能,从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当 EDTA 的体积分数从 0% 增加到 80% 时,微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶,当 EDTA 体积分数进一步增加,水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构。

实施例 12

一种柔性微电极阵列,包括厚度为 1 μm 的聚酰亚胺基底,设置在基底一侧的电极结构,以及化学键合在所述基底另一侧的厚度为 1 μm 的刺激响应层。所述刺激响应层的材料为可控双向三维形变水凝胶薄膜,所述水凝胶薄膜表面具有定向排列的微通道以及厚度上的交联度梯度,所述水凝胶薄膜由海藻酸钠经钙离子交联获得;其中,微通道宽度为 800 μm ,深度为 100 μm 。

所述柔性微电极阵列的制备过程如下:

(1) 水凝胶薄膜的制备

取聚酰亚胺基底柔性微电极阵列,置于 0.1 mol/L NaOH 溶液中 2 h,然后用 0.1 mol/L HCl 处理 30 min,使基底表面形成大量羧基官能团;再置于含 0.1 mol/L 的 EDC 和 0.25 mol/L 的 pH=6 MES 缓冲液中反应 1h,活化羧基;最后置于含有 1.65 mol/L 乙二胺的 PBS 缓冲溶液中 (pH=7.2) 反应 2 h,即得表面氨基化的柔性微电极阵列;

配制质量分数为 5% 的海藻酸钠水溶液,取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上,室温条件下静置 5 h,形成均匀的膜层。随后,浸没于 0.1 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型,通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来,得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层,沿着微通道不同角度 (0° 、 45° 、 90°) 剪切得到 3.5 cm $\times$ 0.5 cm 的预交联水凝胶样品,最后,将按照 0° 、 45° 、 90° 剪切所得样品置于 0.1 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h,分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

(2) 表面化学键合制备刺激响应层

将上述制备得到的水凝胶薄膜贴合到表面氨基化的柔性微电极阵列的背面(微通道朝外),通过水凝胶表面游离羧基与柔性基底表面的氨基发生酰胺化反应,得到通过化学键合结合在基底表面的刺激性响应层,所述刺激响应层带动微电极阵列形成微通道朝内的正向空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的

柔性微电极阵列。

离子触发形变试验:

将本实施例制备得到的柔性微电极阵列置于 0.1 mol/L 的氯化钠溶液中 24 h, 钠离子会逐渐取代配位交联的钙离子, 降低材料的交联度, 触发水凝胶的溶胀形变, 其中交联度小的地方溶胀率更大, 形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构, 并带动微电极阵列形成如图 5 中 (a)、(b)、(c) 所示的圆柱体、螺旋形、空心管状不同三维结构。

实施例 13

一种柔性微电极阵列, 包括聚对二甲苯基底, 设置在基底一侧的电极结构, 以及物理黏粘在所述基底另一侧的刺激响应层。所述聚对二甲苯基底的厚度为 5 mm, 刺激响应层的厚度为 5 cm。所述刺激响应层的材料为可控双向三维形变水凝胶薄膜, 所述水凝胶薄膜由明胶经钙离子交联获得; 其中, 微通道的宽度为 5 cm, 深度为 4.5 cm。

该柔性微电极阵列的制备过程如下:

(1) 水凝胶薄膜的制备

用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片, 氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 AZ 5214 滴涂到硅片表面, 随后置于 95 °C 热台上加热 30 s。最后, 经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板 (长宽尺寸为 4 cm × 4 cm)。

配制质量分数为 5% 的明胶水溶液, 取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上, 室温条件下静置 5 h, 形成均匀的膜层。随后, 浸没于 5 mol/L 氯化钙溶液中预交联 10 min 成型, 通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来, 得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层, 沿着微通道不同角度 (0°、45°、90°) 剪切得到 3.5 cm × 0.5 cm 的预交联水凝胶样品, 最后, 将所得样品置于 5 mol/L 的氯化钙溶液中完全交联 24 h, 分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

(2) 物理黏粘制备刺激响应层

将 502 胶水均匀涂覆在聚对二甲苯基底柔性微电极阵列刺激位点, 将上述制备的水凝胶薄膜贴合到柔性微电极阵列的刺激位点, 待胶水挥发干后, 刺激响应层带动微电极阵列形成微通道朝内的正向空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的柔性微电极阵列。

离子触发形变试验:

A、将本实施例制备得到的柔性微电极阵列置于 2.5 mol/L 的氯化钠溶液中 24 h, 钠离子会完全取代配位交联的钙离子, 打破所有交联位点, 触发水凝胶的解体, 电极将恢复至初始平整状态。

B、将本实施例制备得到的柔性微电极阵列 (45°) 置于 0.1 mol/L 不同体积分数的钠钙混合液中 24 h, 利用钠钙离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能, 从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当钠离子的体积分数从 0% 增加到 98%

时,微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶,当钠离子体积分数进一步增加,水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构,带动微电极阵列发生形变。

实施例 14

一种柔性微电极阵列,包括聚二甲基硅氧烷基底,设置在基底一侧的电极结构,以及物理黏粘在所述基底另一侧的刺激响应层。所述聚二甲基硅氧烷基底的厚度为 1 mm,刺激响应层的厚度为 1 mm。所述刺激响应层的材料为可控双向三维形变水凝胶薄膜,所述水凝胶薄膜由聚丙烯酸经铁离子交联获得;其中,微通道的宽度为 5mm,深度为 1 mm。

该柔性微电极阵列的制备过程如下:

(1) 水凝胶薄膜的制备

用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片,氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 SU-8 3050 滴涂到洁净硅片的表面形成厚度为 1 mm 的光刻胶层,随后置于 95 °C 热台上加热 30 s。最后,经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板(长宽尺寸为 4 cm × 4 cm)。

配制质量分数为 5% 的聚丙烯酸水溶液,取 5 mL 浇筑到上述所得硅基模板上,室温条件下静置 5 h,形成均匀的膜层。随后,浸没于 2.5 mol/L Fe^{3+} 溶液中预交联 10 min 成型,通过铁离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来,得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层,沿着微通道不同角度(0°、45°、90°)剪切得到 3.5 cm × 0.5 cm 的预交联水凝胶样品,最后,将所得样品置于 2.5 mol/L 的 Fe^{3+} 溶液中完全交联 24 h,分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

(2) 物理黏粘制备刺激响应层

将 502 胶水均匀涂覆在柔性微电极阵列基底正面(具有电极结构一侧),将上述制备的水凝胶薄膜贴合到柔性微电极阵列的正面,待胶水挥发干后,刺激响应层带动微电极阵列形成微通道朝内的正向空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的柔性微电极阵列。

离子触发行变试验:

A、将本实施例制备得到的柔性微电极阵列置于 0.25 mol/L 的 Ag^+ 溶液中 24 h,银离子会逐渐取代与羧基链段配位的 Fe^{3+} 离子,降低材料的交联度,触发水凝胶的溶胀形变,其中交联度小的地方溶胀率更大,形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构,带动柔性微电极阵列的形变。

B、将本实施例制备得到的柔性微电极阵列(45°)置于 0.05 mol/L 不同体积分数的 Ag^+ 、 Fe^{3+} 离子混合液中 24 h,利用 Ag^+ 、 Fe^{3+} 离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能,从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当 Ag^+ 离子的体积分数从 0% 增加到 75% 时,微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶,当 Ag^+ 离子体积分数进一步增加,水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构,带动微电极阵列的形变。

实施例 15

一种柔性微电极阵列，包括聚酰亚胺基底，设置在基底一侧的电极结构，以及化学键合在基底另一侧的刺激响应层。聚酰亚胺基底的厚度为 $1\ \mu\text{m}$ ，刺激响应层的厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 。所述刺激响应层的材料为可控双向三维形变水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜由海藻酸钠经钙离子交联获得；其中，微通道的宽度为 $800\ \mu\text{m}$ ，深度为 $100\ \mu\text{m}$ 。

该柔性微电极阵列的制备过程如下：

(1) 水凝胶薄膜的制备

取聚酰亚胺基底柔性微电极阵列，置于 $0.1\ \text{mol/L}$ NaOH 溶液中 $2\ \text{h}$ ，然后用 $0.1\ \text{mol/L}$ HCl 处理 $30\ \text{min}$ ，使基底表面形成大量羧基官能团；再置于含 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 EDC 和 $0.25\ \text{mol/L}$ 的 $\text{pH}=6$ MES 缓冲液中反应 $1\ \text{h}$ ，活化羧基；最后置于含有 $1.65\ \text{mol/L}$ 乙二胺的 PBS 缓冲溶液中 ($\text{pH}=7.2$) 反应 $2\ \text{h}$ ，即得表面氨基化的柔性微电极阵列；

配制质量分数为 5% 的海藻酸钠水溶液，取 $1\ \text{mL}$ 浇筑到上述所得硅基模板上，室温条件下静置 $5\ \text{h}$ ，形成均匀的膜层。随后，浸没于 $0.1\ \text{mol/L}$ 氯化钙溶液中预交联 $10\ \text{min}$ 成型，通过钙离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来，得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层，沿着微通道不同角度 (0° 、 45° 、 90°) 剪切得到 $3.5\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$ 的预交联水凝胶样品，最后，将按照 0° 、 45° 、 90° 剪切所得样品置于 $0.1\ \text{mol/L}$ 的氯化钙溶液中完全交联 $24\ \text{h}$ ，分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

(2) 表面化学键合制备刺激响应层

将上述制备得到的水凝胶薄膜贴合到表面氨基化的柔性微电极阵列的背面，通过水凝胶表面游离羧基与柔性基底表面的氨基发生酰胺化反应，得到通过化学键合结合在基底表面的刺激性响应层，所述刺激响应层带动微电极阵列形成微通道朝内的正向空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的柔性微电极阵列。

pH 触发形变试验：

将本实施例制备得到的柔性微电极阵列置于 $\text{pH}=1$ 的水溶液中，此时体系的 pH 小于羧基的 pK_a ，羧基质子化，分子链段蜷缩，体系收缩使得水凝胶材料收缩变紧。逐步调节 pH ，当 $\text{pH}=4.5$ 时，羧基去质子化，分子链段舒展，体系溶胀，水凝胶材料会逐渐打开变成平，带动电极形变变平； pH 进一步增大到 5，水凝胶会逐渐沿反方向弯曲形成微通道朝外的三维结构，带动电极反向形变。当 $\text{pH}>11$ 呈强碱性时，钙离子与氢氧根形成难溶物，水凝胶材料逐渐解体，电极恢复平整状态。

实施例 16

一种柔性微电极阵列，包括聚对二甲苯基底，设置在基底一侧的电极结构，以及物理黏粘在所述基底刺激位点的刺激响应层。聚对二甲苯基底的厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 。

mm, 刺激响应层的厚度为 5 cm。所述刺激响应层的材料为可控双向三维形变水凝胶薄膜, 所述水凝胶薄膜由海藻酸钠经锌离子交联获得。其中, 微通道的深度为 5 μm , 宽度为 1 μm 。

该柔性微电极阵列的制备过程如下:

(1) 水凝胶薄膜的制备

用丙酮、乙醇、水依次清洗硅片, 氮气吹扫干净后置于等离子体清洗机中处理 1 min。将光刻胶 AZ 5214 以 3000 r/m 的转速经 30 s 旋涂到硅片表面, 随后置于 95 $^{\circ}\text{C}$ 热台上加热 30 s。最后, 经过光刻显影处理后得到具有特定结构的硅基模板 (长宽尺寸为 4 cm $\times$ 4 cm)。

配制质量分数为 5% 的海藻酸钠水溶液, 取 1 mL 浇筑到上述所得硅基模板上, 室温条件下静置 5 h, 形成均匀的膜层。随后, 浸没于 10 mol/L Zn^{2+} 溶液中预交联 10 min 成型, 通过 Zn^{2+} 离子自上而下扩散交联形成厚度方向上的梯度交联度。将预交联后的膜层从硅基模板上剥离下来, 得到一侧表面形成有定向排列的多个微通道的膜层, 沿着微通道不同角度 (0 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$) 剪切得到 3.5 cm $\times$ 0.5 cm 的预交联水凝胶样品, 最后, 将所得样品置于 10 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液中完全交联 24 h, 分别形成微通道朝内的空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的水凝胶薄膜。

(2) 物理黏粘制备刺激响应层

将 502 胶水均匀涂覆在聚对二甲苯基底柔性微电极阵列刺激位点, 将上述制备的水凝胶薄膜贴合到柔性微电极阵列的刺激位点, 待胶水挥发干后, 刺激响应层带动微电极阵列形成微通道朝内的正向空心管状、螺旋形、圆柱体不同三维结构的柔性微电极阵列。

配位螯合触发行变试验:

将本实施例制备得到的柔性微电极阵列置于 0.1 mmol/L 的 EDTA 溶液中 24 h, EDTA 会与 Zn^{2+} 离子配位螯合, 逐渐取代 Zn^{2+} 离子交联位点, 降低材料的交联度, 触发水凝胶的溶胀形变, 其中交联度小的地方溶胀率更大, 形成微通道朝外的反向空心管状、螺旋形、圆柱体等不同三维结构, 带动柔性微电极阵列的形变。

将本实施例制备得到的柔性微电极阵列 (45 $^{\circ}$) 置于 0.1 mol/L 不同体积分数的 EDTA、 Zn^{2+} 混合液中 24 h, 利用 EDTA、 Zn^{2+} 离子的竞争作用来精准调节材料的力学性能, 从而有效控制水凝胶材料的形变程度。当 EDTA 的体积分数从 0% 增加到 80% 时, 微通道朝内的螺旋形逐渐打开变成平面二维水凝胶, 电极恢复至平整状态; 当 EDTA 体积分数进一步增加, 水凝胶会逐渐反向溶胀形成通道朝外的反向螺旋结构, 带动柔性电极的反向形变。

需要说明的是, 根据上述说明书的揭示和阐述, 本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行了变更和修改。因此, 本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式, 对本发明的一些等同修改和变更也应当在本发明的权利要求要求的保护范围之内。此外, 尽管本说明书中使用了一些特定的术语, 但这些术语只是为了方便说明, 并不对本发明构成任何限制。

权利要求

1、一种可控双向三维形变水凝胶薄膜，其特征在于，所述水凝胶薄膜由含羧基聚合物经二价或三价阳离子交联形成，所述水凝胶薄膜沿厚度方向形成交联度梯度，所述水凝胶薄膜的一侧表面设置有定向排列的多个微通道，所述水凝胶薄膜朝向具有所述微通道的一面卷曲产生正向形变。

2、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述含羧基聚合物包括海藻酸钠、明胶、透明质酸、壳聚糖、纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基甲壳素、淀粉、蛋白质、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、羧酸封端的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)、聚L-谷氨酸、聚组氨酸、聚天冬氨酸、聚乙基丙烯酸、聚丙烯基丙烯酸、聚乙烯基苯甲酸、聚衣康酸、肽聚糖、谷胱甘肽、双甘肽、弹性蛋白样多肽、羧基化聚乙烯醇、羧基化聚丙二醇、羧基化聚乙二醇、聚(4-羧基苯磺酰胺)、聚[(*R*)-3-羟基丁酸]、聚癸二酸、聚马来酸酐、聚-DL-丙氨酸、聚-DL-赖氨酸、聚-DL-鸟氨酸、聚-L-精氨酸、聚左旋脯氨酸、聚乙醇酸、聚甘氨酸、聚(1,3-丙烯基己二酸)、聚(1,3-丙烯基戊二酸)、聚(1,3-丙烯琥珀酸)、聚环氧琥珀酸、其他含羧基聚合物以及含上述单位的衍生物和共聚物中的一种或多种。

3、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述水凝胶薄膜的厚度为1 μ m-5cm。

4、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述微通道均匀排布在所述水凝胶薄膜一侧表面，所述微通道的宽度为10 nm-5cm，所述微通道的深度为10nm-4.5 cm。

5、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述水凝胶薄膜沿厚度方向形成交联度梯度具体为：所述水凝胶薄膜的交联度由具有所述微通道的一侧表面至相对的另一侧表面逐渐增大，所述交联度梯度使所述水凝胶薄膜在厚度方向上形成杨氏模量差异，差异程度在0.0001Pa-2000 Gpa 范围内。

6、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述二价阳离子为Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、Be²⁺、Sr²⁺、Ra²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺、Cr²⁺、Cd²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺中的一种或多种。

7、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述三价阳离子为Fe³⁺、Al³⁺、Bi³⁺、Sc³⁺、La³⁺、Pr³⁺、Gd³⁺、Co³⁺、Ce³⁺中的一种或多种。

8、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，通过控制交联过程中二价或三价阳离子溶液的浓度和交联时间，可调节所述正向形变的程度，所述二价或三价阳离子溶液的浓度为0.1 mmol/L-10mol/L。

9、如权利要求1所述的水凝胶薄膜，其特征在于，当所述水凝胶薄膜置于一价阳离子溶液或置于一价阳离子与二价或三价阳离子的混合溶液中时，所述水凝胶薄膜朝向未设置所述微通道的一面卷曲产生反向形变，进一步增加所述一价阳离子的浓度可使所述水凝胶薄膜完全溶解。

10、如权利要求9所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述一价阳离子为Na⁺、

K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Fr^+ 、 Ag^+ 中的一种或多种，使所述水凝胶薄膜产生反向形变的一价阳离子溶液的浓度范围为 0.1 mmol/L-10 mol/L；使所述水凝胶完全溶解的一价阳离子溶液的浓度范围为 0.25 mol/L-10 mol/L。

11、如权利要求 1 所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述水凝胶薄膜可以通过调节 pH 实现可控双向三维形变，pH 范围为 1-14。

12、如权利要求 1 所述的水凝胶薄膜，其特征在于，所述水凝胶薄膜可以通过螯合试剂与二价或三价阳离子的螯合配位作用实现可控双向三维形变，所述螯合试剂包括 EDTA、柠檬酸、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 MnO_4^- 中的一种或多种，所述螯合试剂的浓度范围为 0.1 mmol/L-10 mol/L。

13、一种可控双向三维形变水凝胶薄膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供一具有特定结构的模板；

配制含羧基聚合物溶液，将所述含羧基聚合物溶液浇筑到所述模板上，静置成膜后，再将所述模板浸没于二价或三价阳离子溶液中，使所述模板上的含羧基聚合物膜层预交联成型，所述二价或三价阳离子自上而下扩散交联，使得所述含羧基聚合物膜层沿厚度方向形成交联度梯度，将所述含羧基聚合物膜层从所述模板表面剥离，所述含羧基聚合物膜层靠近所述模板的一侧表面形成定向排列的多个微通道；

沿所述微通道的长轴不同角度剪切所述含羧基聚合物膜层，再置于所述二价或三价阳离子溶液中进行完全交联，即得到水凝胶薄膜，所述水凝胶薄膜朝向具有所述微通道的一面卷曲产生正向形变，获得稳定三维结构。

14、如权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，分别沿与所述微通道的长轴呈 0° 、 45° 或 90° 角度进行剪切，完全交联后分别获得具有空心管状、螺旋形和空心圆柱形三维结构的水凝胶薄膜。

15、一种柔性微电极阵列，其特征在于，包括柔性基底，设置在所述柔性基底一侧的电极结构，以及设置在柔性基底任意部位的刺激响应层，所述刺激响应层的材料为权利要求 1-12 任一项所述的可控双向三维形变水凝胶薄膜。

16、如权利要求 15 所述的柔性微电极阵列，所述柔性基底的厚度为 $1\mu m$ -5 mm，所述刺激响应层的厚度为 $1\mu m$ -5 cm。

17、如权利要求 15 所述的柔性微电极阵列，所述刺激响应层通过表面化学键合或物理黏粘的方式修饰到所述柔性基底上。



图 1

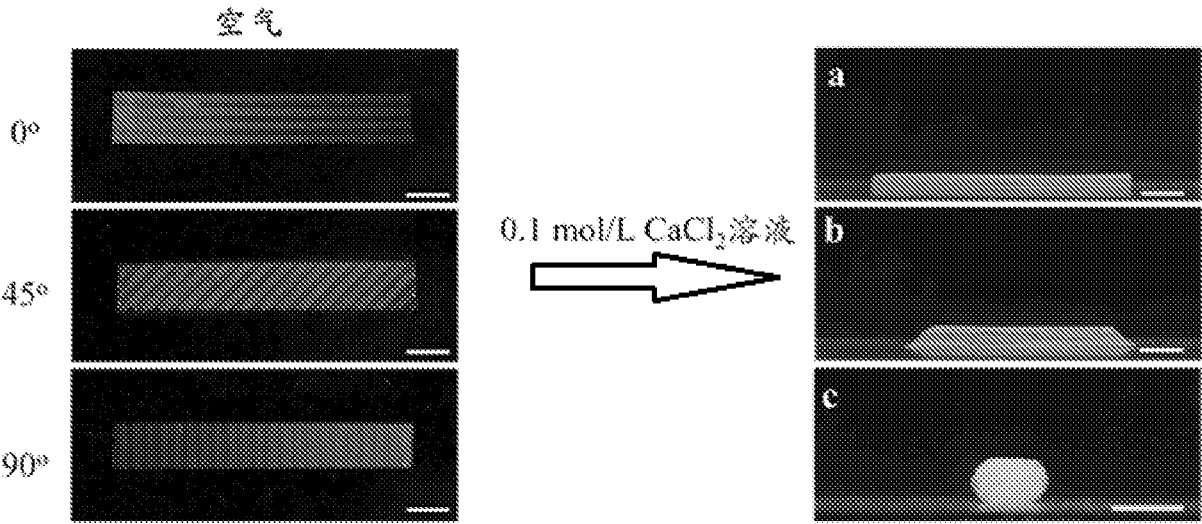


图 2

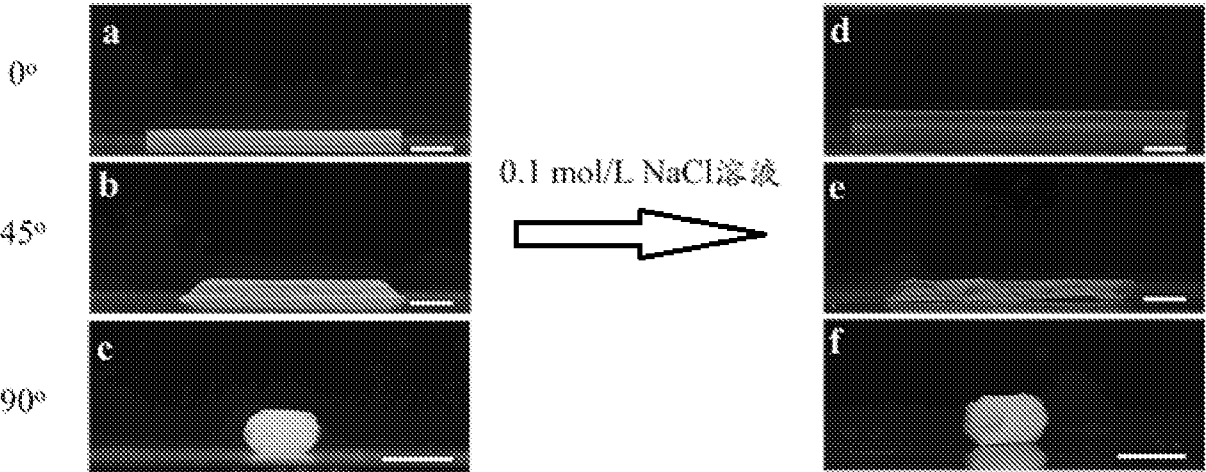


图 3

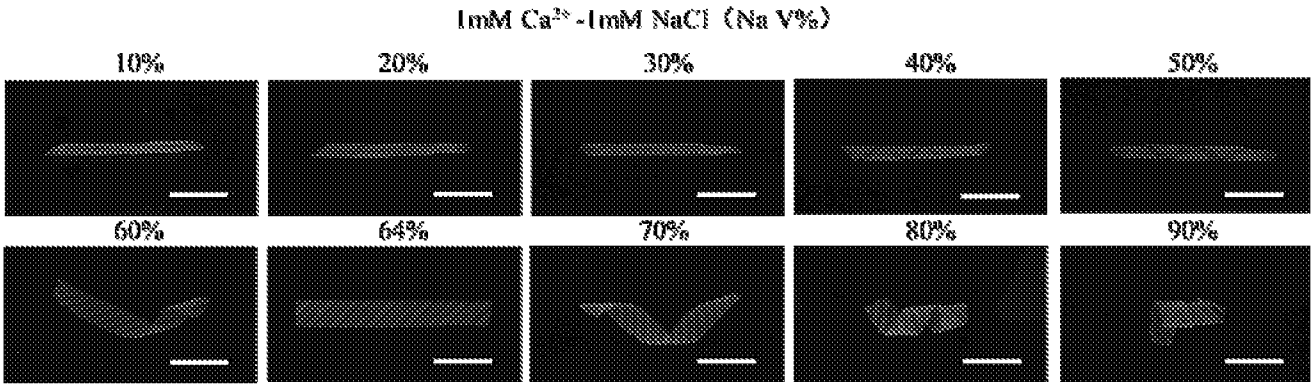


图 4

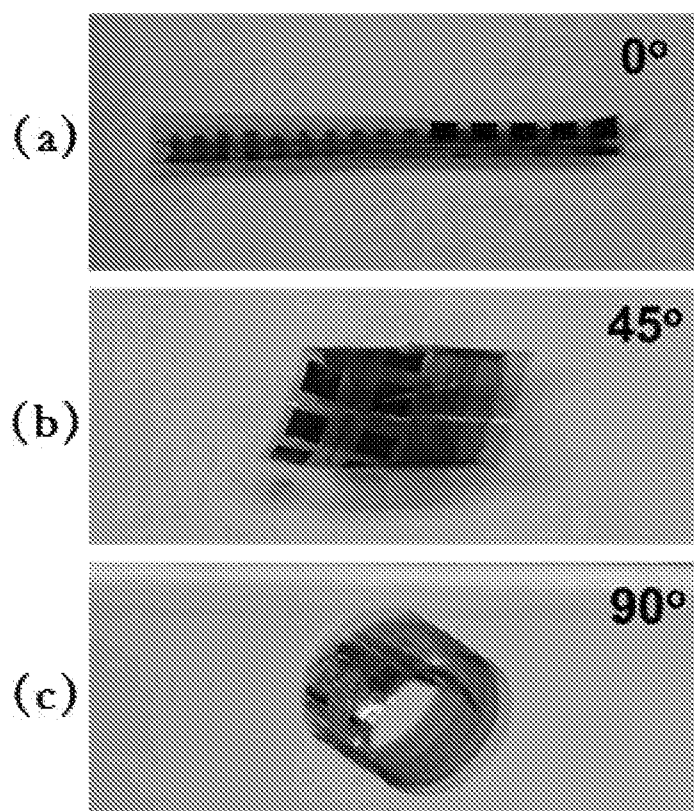


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/105873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i; C08J 3/075(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI, USTXT, JPTXT, Patents, ISI web of knowledge: 深圳先进技术研究院, 中国科学院深圳先进技术研究院, 杜学敏, 崔欢庆, 水凝胶, 交联, 梯度, 微通道, 交联, 卷曲, 形变, 双向, 三维, 柔性, 微电极, 阵列, 氯化钙, 钙离子, 二价, 三价, 阳离子, 羧基, 聚合物, 刺激响应, simul+ 1w respons+, carboxyl, polymer, Ca2+, ion?, calcium chloride, hydrogel?, deform+, cross 1w link+, curl?, coil+, fold+, 3D, three dimensional, gradient?, microchannel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107033279 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) 11 August 2017 (2017-08-11) description, paragraphs [0005]-[0009], [0024]-[0026], [0045]-[0048], [0101] and [0105], and figures 3-5	1-7, 11, 12, 15-17
A	CN 107033279 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) 11 August 2017 (2017-08-11) description, paragraphs [0005]-[0009], [0024]-[0026], [0045]-[0048], [0101] and [0105], and figures 3-5	8-10, 13, 14
Y	KIRILLOVA, A. et al. "4D Biofabrication Using Shape-Morphing Hydrogels" <i>Advanced Materials</i> , Vol. 29, No. 46, 12 October 2017 (2017-10-12), ISSN: 0935-9648, the abstract, page 2, right column, line 42 to page 3, left column, line 7, and page 5, left column, line 3 to right column, line 2	1-7, 11, 12, 15-17
A	CN 103224633 A (TIANGONG UNIVERSITY) 31 July 2013 (2013-07-31) claims 1-10, and description	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2019

Date of mailing of the international search report

10 June 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)**
**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088**
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/105873**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103254539 A (TIANGONG UNIVERSITY) 21 August 2013 (2013-08-21) claims 1-10, and description	1-17
A	CN 207091329 U (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) 13 March 2018 (2018-03-13) claims 1-10, and description	1-17
A	US 2007196492 A1 (SONY CORPORATION) 23 August 2007 (2007-08-23) claims 1-14, and description	1-17
A	US 2018163012 A1 (THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 14 June 2018 (2018-06-14) claims 1-21, and description	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/105873

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107033279	A	11 August 2017	None			
CN	103224633	A	31 July 2013	CN	103224633	B	19 November 2014
CN	103254539	A	21 August 2013	CN	103254539	B	16 September 2015
CN	207091329	U	13 March 2018	None			
US	2007196492	A1	23 August 2007	WO	2005090482	A1	29 September 2005
				JP	2005264046	A	29 September 2005
US	2018163012	A1	14 June 2018	US	2016237235	A1	18 August 2016
				WO	2009108760	A8	04 February 2010
				US	9320827	B2	26 April 2016
				US	2014242126	A1	28 August 2014
				US	9896561	B2	20 February 2018
				US	2011008442	A1	13 January 2011
				WO	2009108760	A3	10 December 2009
				WO	2009108760	A2	03 September 2009
				US	8668863	B2	11 March 2014
				US	8728499	B2	20 May 2014
				US	2013266618	A1	10 October 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/105873

A. 主题的分类 C08J 5/18(2006.01)i; C08J 3/075(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI, USTXT, JPTXT, Patentics, ISI web of knowledge; 深圳先进技术研究院, 中国科学院深圳先进技术研究院, 杜学敏, 崔欢庆, 水凝胶, 交联, 梯度, 微通道, 交联, 卷曲, 形变, 双向, 三维, 柔性, 微电极, 阵列, 氯化钙, 钙离子, 二价, 三价, 阳离子, 羧基, 聚合物, 刺激响应, simul+ 1w respons+, carboxyl, polymer, Ca2+, ion?, calcium chloride, hydrogel?, deform+, cross 1w link+, curl?, coil+, fold+, 3D, three dimensional, gradient?, microchannel		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 107033279 A (深圳先进技术研究院) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 说明书第[0005]-[0009], [0024]-[0026], [0045]-[0048], [0101]和[0105]段, 图3-5	1-7, 11-12, 15-17
A	CN 107033279 A (深圳先进技术研究院) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 说明书第[0005]-[0009], [0024]-[0026], [0045]-[0048], [0101]和[0105]段, 图3-5	8-10, 13-14
Y	KIRILLOVA, A. et al. "4D biofabrication using shape-morphing hydrogels" Adv. Mater., 第29卷, 第46期, 2017年 10月 12日 (2017 - 10 - 12), ISSN: 0935-9648, 摘要, 第2页右栏第42行至第3页左栏第7行, 第5页左栏第3行至右栏第2行	1-7, 11-12, 15-17
A	CN 103224633 A (天津工业大学) 2013年 7月 31日 (2013 - 07 - 31) 权利要求1-10, 说明书全文	1-17
A	CN 103254539 A (天津工业大学) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 权利要求1-10, 说明书全文	1-17
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2019年 5月 29日		2019年 6月 10日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		公琳洁
传真号 (86-10)62019451		电话号码 86-(010)-53962771

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 207091329 U (深圳先进技术研究院) 2018年 3月 13日 (2018 - 03 - 13) 权利要求1-10, 说明书全文	1-17
A	US 2007196492 A1 (SONY CORP.) 2007年 8月 23日 (2007 - 08 - 23) 权利要求1-14, 说明书全文	1-17
A	US 2018163012 A1 (THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2018年 6月 14日 (2018 - 06 - 14) 权利要求1-21, 说明书全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/105873

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107033279	A	2017年 8月 11日	无			
CN	103224633	A	2013年 7月 31日	CN	103224633	B	2014年 11月 19日
CN	103254539	A	2013年 8月 21日	CN	103254539	B	2015年 9月 16日
CN	207091329	U	2018年 3月 13日	无			
US	2007196492	A1	2007年 8月 23日	WO	2005090482	A1	2005年 9月 29日
				JP	2005264046	A	2005年 9月 29日
US	2018163012	A1	2018年 6月 14日	US	2016237235	A1	2016年 8月 18日
				WO	2009108760	A8	2010年 2月 4日
				US	9320827	B2	2016年 4月 26日
				US	2014242126	A1	2014年 8月 28日
				US	9896561	B2	2018年 2月 20日
				US	2011008442	A1	2011年 1月 13日
				WO	2009108760	A3	2009年 12月 10日
				WO	2009108760	A2	2009年 9月 3日
				US	8668863	B2	2014年 3月 11日
				US	8728499	B2	2014年 5月 20日
				US	2013266618	A1	2013年 10月 10日